

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63253068
 PUBLICATION DATE : 20-10-88

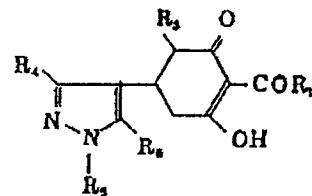
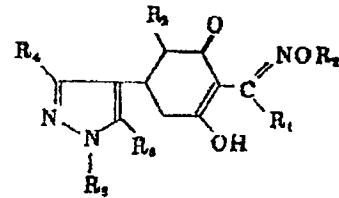
APPLICATION DATE : 10-04-87
 APPLICATION NUMBER : 62088304

APPLICANT : NIPPON NOHYAKU CO LTD;

INVENTOR : OKAWA KATSUMASA;

INT.CL. : C07D231/12 A01N 43/56 C07D231/16
 C07D231/18 C07D231/20 C07D231/38

TITLE : CYCLOHEXENE DERIVATIVE,
 PRODUCTION THEREOF, HERBICIDE
 AND WEEDING METHOD



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [R₁ is alkyl; R₂ is (halo) alkyl, (halo) alkenyl or (halo) alkynyl; R₃ is H, alkyl, alkylthio or alkoxy carbonyl; R₄ is alkyl or phenyl; R₅ is alkyl or (halogen or alkyl substituted) phenyl; R₆ is halogen, alkyl, alkylsulfinyl, mono- or dialkylamino, phenoxy, etc.] or salt thereof.

EXAMPLE: 5-(5-Chloro-1, 3-dimethylpyrazol-4-yl)-2-(1-ethoxyiminopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexene-1-one.

USE: A herbicide exhibiting excellent selectivity to soybean or wheat.

PREPARATION: For example, a compound expressed by formula II is reacted with a compound expressed by the formula R₂ONH₂ to provide the aimed compound expressed by formula I.

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-253068

G111, Cl. 1

C 07 D 231/12
A 01 N 43/56
C 07 D 231/16
231/18
231/20
231/38

識別記号

序内登録番号
6529-4C
C-7215-4H
D-7215-4H
6529-4C
6529-4C
6529-4C
6529-4C

⑫ 公開 昭和63年(1988)10月20日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全27頁)

⑬ 発明の名称 シクロヘキセン誘導体及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法

⑭ 特願 昭62-85304

⑮ 出願 昭62(1987)4月10日

⑯ 発明者 浜 口 勝 京都府京都市伏見区深草堀田町10-1, A804
⑰ 発明者 河野 栄 司 兵庫県西宮市仁川百合野町7-20
⑱ 発明者 高石 日出男 兵庫県西宮市甲子園6番町12-22
⑲ 発明者 馬 利 効 大阪府河内長野市本多町5-6
⑳ 発明者 大河 勝 正 大阪府河内長野市向野町625-16
㉑ 出願人 日本農業株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号
㉒ 代理人 弁理士 萩 綾夫 外2名

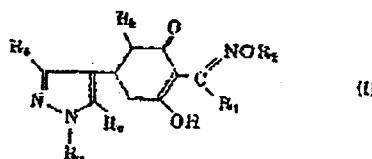
第 一 次 類

1. 発明の名称

シクロヘキセン誘導体及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式:



(式中、R₁は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、R₂はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルセニル基を示し、R₃は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～5のアルセチル基又はアルカル基の炭

素原子数が1～6のアルコキシカルボニル基を示し、R₄は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、R₅は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、R₆はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルオキシ基、炭素原子数1～5のアルキルスルホニル基、アルキル基の炭素原子数が1～5で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及びノ又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルケオキシ基を示す。)

で表わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩。

(2) R₁が炭素原子数1～5のフルオル基であり、R₂が炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子

数3～5のアルケニル基であり、R₁が水素原子、脱離原子数1～3のアルキル基又はアルキル基の脱離原子数が1～5のアルコキシカルボニル基であり、R₂が脱離原子数1～5のアルキル基であり、R₃が脱離原子数1～5のアルキル基又はフェニル基であり、R₄がハロゲン原子、脱離原子数3～5のアルキル基、脱離原子数3～5のアルコキシ基又は脱離原子数1～5のアルキル基チオ基である特許請求の範囲第1項記載のシクロヘキセン誘導体又はその塩。

(33) R₁がエチル基又はヨーブロビル基であり、R₂がエチル基、プロペニル基、ブチニル基又はクロロプロペニル基であり、R₃が水素原子又はアルキル基の脱離原子数が1～5のアルコキシカルボニル基であり、R₄がメチル基又はエチル基であり、R₅がメチル基又はアミニル基であり、R₆が塩素原子、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基である特許請求の範囲第2項記載のシクロヘキセン誘導体又はその

塩。

(4) 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(5) 5-(1,3-ジメチル-4-メチルチオピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(6) 5-(5-クロロ-3-メチル-1-ブニルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(7) 5-(3-クロロ-5-エチル-1-メチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である

特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(8) 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-(5-クロロ-2-プロペニルオキシイミノ)プロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(9) 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(10) 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステル又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(11) 2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

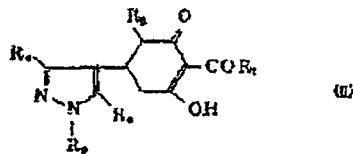
シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(12) 2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(13) 2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

(14) 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-5-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第2項記載の化合物。

四 一般式(4)

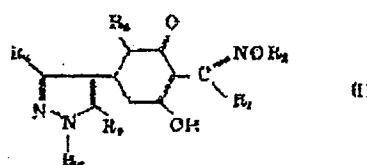


(式中、R₄は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、R₅は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、R₆は炭素原子数1～5のアミノ基又はフェニル基を示し、R₆は炭素原子数1～6のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、R₆はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィド基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェニ

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は前記に同じ。)

で説わされるシクロヘキセン誘導体又はその他の製造方法。

46 一般式II:



(式中R₄は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、R₆はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のフルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、R₆は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～3のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を

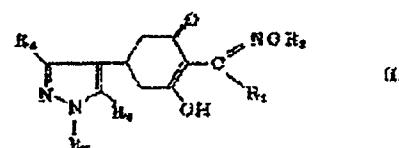
シ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で説わされる化合物を相当の存在下、一般式I:



(式中、R₄はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルキル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示す。)

で説わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式II:



示し、R₄は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、R₆は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されても良いフルケニル基を示し、R₆はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィド基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェニル基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で説わされるシクロヘキセン誘導体又はその他の有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

即ち一般式IIにおいて、R₄が炭素原子数1～5のアルキル基であり、R₆が炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換さ

れても高い炭素原子数3～5のアルケニル基であり、R₂が水素原子、供給原子数1～5のアルキル基又はアルキル基の炭素原子数が3～5のアルコキシカルボニル基であり、R₃が炭素原子数1～5のアルキル基であり、R₄が炭素原子数1～5のアルキル基又はアエニル基であり、R₅がヘロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、供給原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数1～5のアルキルテオ基であるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

(8) 一般式1において、R₁がエチル基又はエーピロピル基であり、R₂がエチル基、ブチペニル基、ブチニル基又はクロロブチペニル基であり、R₃が水素原子又はアルキル基の供給原子数が1～5のアルコキシカルボニル基であり、R₄がメチル基又はエチル基であり、R₅がメチル基又はフェニル基であり、R₆が炭素原子、メチル基、メトキシ基、メチルテオ基で

あるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が5-(5-クロロ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が5-(1,3-ジメチル-4-メチルサオビラゾール-2-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が5-(5-クロロ-1-エチル-1-メチルビラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が5-(5-クロロ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-2-(1-クロロテオキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が5-(5-クロロ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-2-(1-(5-クロロ-2-ブチペニルオキシイミノ)ブロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が6-(5-クロロ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-3-(1-

エトキシイミノブチル)-2-ヒドロキシ-2-オキシ-3-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステル又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-5-(1,3,3-ヒトキメチルビラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

四 有効成分が2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-6-(5-メトキシ-3-メチル-1-ブチペニルビラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第1～8項記載の除草剤。

44 有効成分が5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-ニトキシイミノプロビル)-5-ヒドロキシ-4-メチル-2-シクロヘキセン-1-オノ又はその塩である特許請求の範囲第17項記載の除草剤。

45 燐作用である特許請求の範囲第16項記載の除草剤。

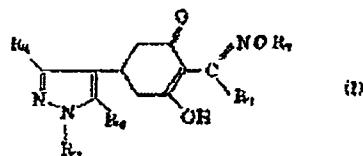
46 出芽前処理用である特許請求の範囲第30項記載の除草剤。

47 出芽後処理用である特許請求の範囲第50項記載の除草剤。

48 大豆用又は小麦用である特許請求の範囲第31項記載の除草剤。

49 大豆用又は小麦用である特許請求の範囲第32項記載の除草剤。

50 速さしからぬ雑草から植物を保護するための一式(I)：



(式中、R₁は置換原子数1～5のアルキル基を示し、R₂はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、R₃は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルキルチオ基又はスルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、R₄は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、R₅はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～

5) のフルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で交わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含むする除草剤を有効成分量として1ヘクタール当たり0.019～6.0kg使用することを特徴とする除草方法。

51 R₁が炭素原子数1～5のアルキル基であり、R₂が炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基であり、R₃が水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基であり、R₄が炭素原子数1～5のアルキル基であり、R₅が炭素原子数1～5のアル

キル基又はフェニル基であり、R₆がハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基である特許請求の範囲第36項記載の除草方法。

52 燐把に処理する特許請求の範囲第35項記載の除草方法。

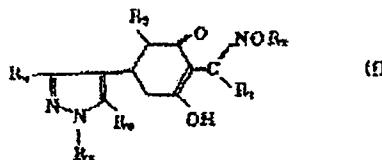
53 出芽前に処理する特許請求の範囲第37項記載の除草方法。

54 作物が大豆又は小麦である特許請求の範囲第38項記載の除草方法。

55 作物が大豆又は小麦である特許請求の範囲第39項記載の除草方法。

56 明の解釈を説明

本発明は一式(I)：



(式中、R₁は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、R₂はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、R₃は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、R₄は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、R₅は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、R₆はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～

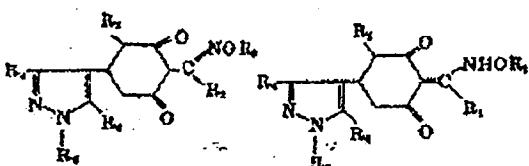
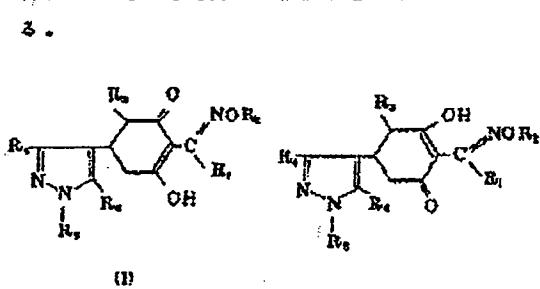
5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも差っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で表わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法に関するものである。

シクロヘキセン誘導体が除草剤として有用であることは特公昭57-8899号公報、特開昭57-200358号公報等に記載されている。

しかしながら本発明者は、除草活性が増強された作物と有害雑草との選択性のある安全な除草剤を開発研究し、一般式(I)で表わされる化合物が文献未記載の新規化合物で良い除草活性を有し、大変等にすぐれた選択性を有することを見出し、本発明を完成させたものである。

本発明の一般式(I)で表わされるシクロヘキセン誘導体は下記に示す互変異性体を有し、本発明はこれらの互変異性体をも包含するものである。



本発明の一般式(I)で表わされるシクロヘキセン誘導体の各置換基としては例えば次の如きのものがあげられる：

R₁の置換基としては、例えばメチル、エチル、1-ブロピル、1-ブロピル、ヨーブテル、1-ブチル、ヨーブテル、ヨーブテル、ベンチル等のアルキル基等を例示することができます、ニナル基又はエーブニル基が好ましい。

R₂の置換基としては、例えばR₁で示されるアルキル基の他、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、クロロエチル、クロロブロピル、クロロブチル、クロロベンチル、ブロモメチル、ブロモエチル、ブロモブロピル、ブロモブチル、ブロモベンチル、フロロメチル、フロロブロメチル、トリフロロメチル、フロロエチル、フロロブロエチル、トリフロロエチル、テトラフロロエチル、フロロブロピル、フロロブチル、フロロベンチル等のハロアルキル基、ブロベニル、ブチヨル、ベンテニル等のアルケニル基、クセロブロベニル、ブロモブロベニル、ブロモブロベニル、クロロブチニル、ブロモブチニル、ブロモブチル、メロソベンチニル、ブロモベンチニル、ブロモベンチル等のアル

ケニル基、ブロビニル、ブチニル、ベンチニル等のアルケニル基等の置換基を例示することができ、好ましくはエチル基、ブロベニル基、ブチニル基、クロロブロベニル基が良い。

R₁の置換基としては、例えば水素原子、メチル、二チル、ヨーブロビル、イソブロビル等のアルキル基、メチルチオ、エチルチオ、ヨーブロビルチオ、ヨーブロビルチオ等のアルキルチオ基、メトキシカルボニル、ニトキシカルボニル、ヨーブロボキシカルボニル、ヨーブロボキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基を例示することができます、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が好ましい。

R₂の置換基としては、例えば既で例示のアルキル基、アミール基を例示することができます、好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。

B₂の置換基としては、例えば既で例示のアルキル基、ブニール基、クロロフェニル、ジクロロフェニル、ブロモフェニル、ブロロフェニル、

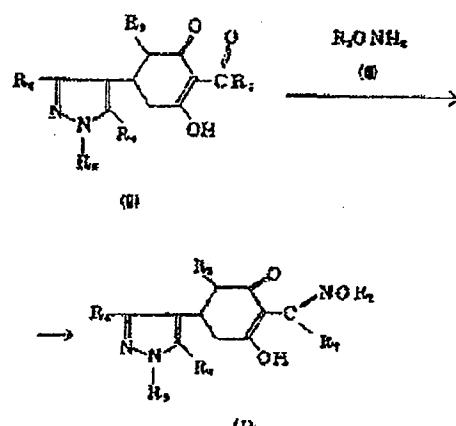
ミノ、ヨーブロビルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジヨーブロビルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルブロビルアミノ、エアルブロビルアミノ等のモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、モノクロロフェノキシ、ジクロロフェノキシ、トリクロロフェノキシ、モノブロモフェノキシ、ジブロキフェノキシ、トリブロモフェノキシ、モノブロロフェノキシ、ジブロロフェノキシ、トリブロロフェノキシ、クロロブロロフェノキシ等の同一又は異なった2～3個のヘキサン原子によって置換されたフェノキシ基、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、トリメチルフェノキシ、エチルフェノキシ、ジエチルフェノキシ、トリエチルフェノキシ、メチルエチルフェノキシ、ブロビルフェノキシ等の同一又は異なった2～3個のアルキル基で置換されたフェノキシ基フェニルチオ基を例示することができます、好ましくは塩素原子、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基を挙げることができます。又一式(I)で挙げられ

メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル等の置換フェニル基を例示することができます、好ましくはメチル基、フェニル基を挙げることができます。

R₃の置換基としては、例えばクロロ、ブロモ、ブロニウムのハニゲン原子、既で例示のアルキル基、メトキシ、エトキシ、ヨーブロボキシ、ヨーブロボキシ、ヨーブロトキシ、ヨーブロトキシ、ヨーブロトキシ、ヨーペンチルオキシ等のアルコキシ基、メチルチオ、エチルチオ、ヨーブロビルチオ、ヨーブロビルチオ、ヨーブルチオ、ヨーブチルチオ、ヨーブルチオ、ヨーブチルチオ、ヨーペンチルチオ等のアルキルチオ基、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、ヨーブロビルスルフィニル、ヨーブチルスルフィニル、ヨーブチルスルフィニル、ヨーブチルスルフィニル、ヨーペンチルスルフィニル等のアルキルスルフィニル基、メチルアミノ、エチルアミノ、ヨーブロビルア

ミノシクロヘキセン誘導体の総としては、例えばカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属の他、マンガン、錫、亜鉛、銅、バリウム等の塩を挙げることができます。

本発明の一式(I)で挙げられるシクロヘキサン誘導体の代謝的な製造方法として下記に図示する製造方法を例示することができます。



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は前記化物同じ。)

即ち、一般式Ⅰで表わされる化合物と一般式Ⅱで表わされる化合物とを不活性溶媒中、塩酸の存在下又は不存在下に反応させることにより一般式Ⅲで表わされるシクロヘキサン誘導体を得ることができ。

本発明で使用できる不活性溶媒として本反応を著しく阻害しないものであれば良く、例えばメタノール、エタノール、ブロボノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル等のエスチル類、アセトニトリル等のニトリル類、クオキサン、アトラハイドロフラン等の環状エーテル類を示すことができる。

本発明で使用できる石鹼としては、無機塩基としては例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ金属又はア

ルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、アルカリート等を舉げることができる。石鹼塩基としてはトリエチルアミン等の第三級アミン、ビリジン等を表示することができる。

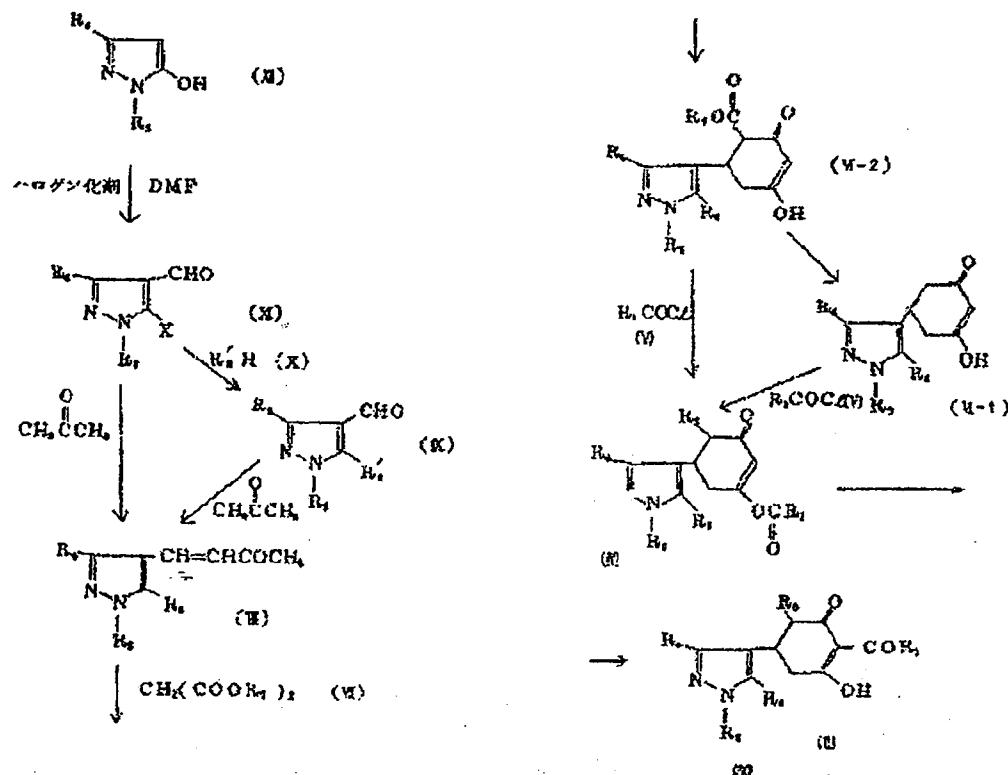
不反応は毫も反応であるので反応剤は等モル使用すれば良いが一般式Ⅳ又は一般式Ⅴで表わされる化合物を過剰に使用しても良い。

反応温度は0℃乃至沸騰の沸点較の範囲から選択すれば良く好ましくは10℃乃至50℃の範囲から選択すれば良い。

反応時間は反応物の量及び反応温度によって一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲から選択すれば良い。

反応終了後例えは溶媒抽出等の常法によって処理し、ドライクロマトグラフィー又は再結晶等の操作で精製するとともに上って目的とする一般式Ⅲで表わされるシクロヘキサン誘導体を得ることができる。

一般式Ⅲで表わされる化合物は例えば下記に示す方法により製造することができる。



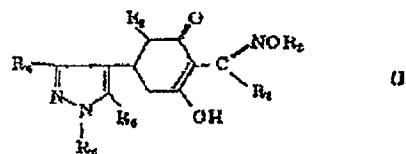
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ は前記に同じくし、X はハロゲン原子を示し、R₆ は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が 1 ～ 5 で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ヘキダン原子及びノ又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示し、R₇ は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。)

即ち、一般式(1)で置換される化合物をオキセママイヤー反応により一般式(2)で置換される化合物とし、該化合物等を一般式(3)で置換される化合物と反応させて一般式(4)で置換される化合物とし、該化合物又は一般式(4)で置換される化合物をアセトントと反応させて一般式(5)で置換される化合物とし、該化合物(5)を一般式(6)で置換される化合物と反応させて一般式(4-2)で置換される化合物とし、該化合物(4-2)を脱カルボ

ン酸反応することにより一般式(4-1)で置換される化合物とし、該化合物(4-1)又は一般式(4-2)で置換される化合物と反応させて一般式(4)で置換される化合物とし、該化合物等を転位反応することにより一般式(1)で置換される化合物を製造することができる。

本発明の一般式(1)で置換される化合物の代表例を第 1 表に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(1)：



第 1 表

N	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物性
1	C ₂ H ₅			H	CH ₃	Cl ₂		η_{D}^{20} 15.194
2	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	S-C ₆ H ₅ -1	m.p. 91.0°C	
3	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl ₂	m.p. 84.0°C	
4	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	Cl ₂	η_{D}^{20} 15.521	
5	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	Cl ₂	η_{D}^{20} 15.449	
6	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	η_{D}^{20} 15.597	
7	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	η_{D}^{20} 15.123	
8	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	OC ₆ H ₅		

N	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物性
9	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		η_{D}^{20} 15.523
10	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		η_{D}^{20} 15.533
11	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		η_{D}^{20} 15.537
12	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		m.p. 84.0°C
13	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		η_{D}^{20} 12.660
14	CH ₃	C ₆ H ₅	H	COOC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		η_{D}^{20} 15.118

<i>K</i>	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃	<i>R</i> ₄	<i>R</i> ₅	<i>R</i> ₆	<i>R</i> ₇	物理性
15	CH ₃	CH ₃ -CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	CH ₂	242 155.75
16	CH ₃	CH ₃ CH=CHCl ₂	H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂	CH ₂	181 155.22
17	CH ₃	CH ₃ -CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂	229 154.0
18	CH ₃	CH ₃ CH=CHCl ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂	242 153.95
19	CH ₃	CH ₃ CH=CHCl ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	CH ₂	225 156.86
20	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	CH ₂	m.p. 60°C
21	CH ₃	CH ₃ CH=CHCl ₂	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	CH ₂	120 155.85

Λ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
22	CH ₄	CH ₂ -CHCl ₂	H	CH ₃	CH ₂	CH ₃	η_{sp}^{25} 1.5416
23	CH ₃	CH ₂ COCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	η_{sp}^{25} 1.5545
24	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂	η_{sp}^{25} 1.5544
24	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂	η_{sp}^{25} 1.5543
25	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	S ₀ C ₂ H ₅ -I	η_{sp}^{25} 1.5543
26	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂	η_{sp}^{25} 1.5705
27	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂	苦味酸

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
28	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂	C ₂	nD ₄₅	15114			
29	C ₂ H ₅	CH ₃	OCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂	nD ₄₅	15277				
30	C ₂ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂	nD ₄₅	15273				
31	C ₂ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂	nD ₄₅	15419			
32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂	C ₂	C ₂	nD ₄₅	15280			
33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	F	F	nD ₄₅	15310			
34	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	nD ₄₅	15436			
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	nD ₄₅	15511			

<i>A</i>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物性
56	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	—C ₆ H ₅	CH ₃	CCl ₄		
57	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂			
58	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃			
59	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃			
60	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃			
61	C ₂ H ₅	n-C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂			
62	C ₂ H ₅	t-C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂			

<i>A</i>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物性
64	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	—C ₆ H ₅	CH ₃	CCl ₄		
65	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂			
66	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃			
67	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃			
68	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
69	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
70	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			

<i>A</i>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物性
71	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
72	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
73	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
74	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
75	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
76	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			
77	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃			

A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物理性
82	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H		CH ₃	OCH ₃		$\nu_{\text{D}}^{23} 15644$
83	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\nu_{\text{D}}^{180} 15212$
84	C ₂ H ₅	CH ₃ CH=CH ₂	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃			$\nu_{\text{D}}^{27} 15549$
85	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	OOCCH ₃	CH ₃	CH ₃			$\nu_{\text{D}}^{94} 15360$
86	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃			$\nu_{\text{D}}^{120} 15494$
87	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃			$\nu_{\text{D}}^{121} 15549$
88	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃			$\nu_{\text{D}}^{120} 15543$

A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物理性
71	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{121} 15646$
72	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{122} 15728$
73	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{122} 15728$
74	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{140} 16543$
75	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{129} 15661$
76	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{129} 15661$
77	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{129} 15661$
78	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{141} 15875$
79	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{123} 15672$
80	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{120} 15651$
81	C ₄ H ₉			CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{121} 15709$

A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	物理性
82	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	$\nu_{\text{D}}^{231} 15656$
83	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	$\nu_{\text{D}}^{154} 15726$
84	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	$\nu_{\text{D}}^{154} 15726$
85	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	$\nu_{\text{D}}^{154} 15726$
86	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{129} 15651$
87	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{120} 15651$
88	C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH ₂	H	$\nu_{\text{D}}^{121} 15709$

Δ	R_1	R_4	R_3	R_5	R_6	R_7	R_8	物性
109	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	Y	ν_D^{130} 15317 ν_D^{242} 15598	
110	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
111	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
112	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
113	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
114	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	SCN	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
115	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
116	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
						O _D ¹²³ 15311	CH ₃ , CH=CH ₂ , H	
						1091 n-C ₄ H ₉	CH ₃	
							H	
							CH ₃	
							P	
							ν_D^{130} 15270	

Δ	R_1	R_4	R_3	R_5	R_6	R_7	R_8	物性
105	C ₆ H ₅	CH ₃						
94	C ₆ H ₅	CH ₃						
97	C ₆ H ₅	CH ₃						
98	C ₆ H ₅	CH ₃						
99	C ₆ H ₅	CH ₃						
100	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
101	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
102	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
103	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
104	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
105	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
106	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
107	a-C ₂ H ₅	CH ₃						
108	a-C ₂ H ₅	CH ₃						

Δ	R_1	R_4	R_3	R_5	R_6	R_7	R_8	物性
117	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ν_D^{130} 15545	
118	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ν_D^{149} 15405	
119	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	ν_D^{122} 15446	
120	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ν_D^{112} 15439	
121	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ν_D^{120} 15477	

Δ	R_1	R_4	R_3	R_5	R_6	R_7	R_8	物性
102	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
103	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
104	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
105	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
106	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
107	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
108	a-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	

Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	性質
135	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{24} 1340\delta$
137	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OCCH ₃	$\pi_D^{26} 1536\delta$
138	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\pi_D^{24} 1451\delta$
139	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\pi_D^{24} 1451\delta$
140	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\pi_D^{24} 1451\delta$
141	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\pi_D^{24} 1451\delta$
142	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\pi_D^{24} 1451\delta$

Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	性質
122	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
123	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
124	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
125	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
126	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
127	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				
128	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$				

Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	性質
143	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
144	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
145	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
146	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
147	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
148	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
149	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
150	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
151	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
152	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
153	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
154	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$
155	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\pi_D^{12} 1517\delta$

δ	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
156	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CHCONH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₆ H ₅	SCN ₂	OC ₆ H ₅	n _D ^{1.49}	1.5632		
157	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ CH=CHCONH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₆ H ₅	CZ	CH ₃	n _D ^{1.45}	1.5745		
158	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CHCO ₂ (Z ₂)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CZ	CH ₃	n _D ^{1.28}	1.5428		
159	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ CH=CHCO ₂ (Z ₂)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CZ	CH ₃	n _D ^{2.05}	1.5594		
160	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CHCO ₂ (Z ₂)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCO ₂	CH ₃	n _D ^{1.62}	1.5471		
161	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CHCO ₂ (Z ₂)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCO ₂	CH ₃	n _D ^{2.01}	1.5744		
162	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CHCO ₂ (D)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CZ	CH ₃	n _D ^{1.40}	1.5332		

第1表中性塩基物である化合物の NMR
（該酸無水物）データを第3段に示す。

紙 2 紙

化合物	δ ¹³ C(DCl, TMG) (ppm)
27	1.17 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.47~3.37 (m, 7H), 3.89 (s, 3H), 5.86 (s, 3H), 2.16~2.72 (m, 5H)
48	1.20 (t, 3H), 1.33 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.46~2.61 (m, 7H), 3.81 (s, 3H), 4.12 (q, 2H), 7.08 (m, 5H)
51	1.17 (t, 3H), 1.52 (t, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.45~3.47 (m, 7H), 3.60 (s, 3H), 4.10 (q, 2H), 2.29 (d, 2H), 7.55 (d, 2H)
84	1.26 (t, 3H), 1.27 (d, 6H), 1.38 (t, 3H), 2.33~3.40 (m, 7H), 3.75 (s, 3H)
53	1.14 (t, 3H), 1.29 (t, 3H), 2.5~3.5 (m, 7H), 3.86 (s, 3H), 4.07 (d, 2H), 7.57 (s, 5H)

化合物名	δ_{CDCl_3} ppm TMS
36	1.13 (t, 3H), 2.32 (t, 3H), 2.3~3.5 (m, 7H), 3.72 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 4.06 (q, 2H), 7.85 (m, 5H)
80	1.17 (t, 3H), 1.25 (t, 4H), 2.53~2.50 (m, 7H), 3.70 (s, 3H), 4.50 (m, 2H), 5.13~5.50 (m, 2H), 5.67~6.33 (m, 1H)
93	4.43 (s, 4H), 2.85 (t, 3H), 2.55~2.73 (m, 7H), 4.47 (d, 2H), 5.74~6.47 (m, 2H), 2.22~2.89 (m, 5H)
105	6.98 (t, 3H), 1.32~1.72 (m, 2H), 2.42 ~3.45 (m, 7H), 4.87 (s, 3H), 2.05~2.77 (m, 5H)

本発明の一般式(I)で表わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩は細作畠の除草剤として選択的な効果を示し、例えばエンパク（イネ科多年生草、平地、荒地、畠地に発生）、ヨモギ（キク科多年生草、山野、畠地に発生）、メヒ

シベ（イネ科1年生草、畠、樹園地の代表的雑草）、ギンザツ（タデ科多年生草、畠地、道ばたに発生）、ココメガヤクリ（カヤツリグサ科1年生草、畠地、道ばたに発生）、アオゼニ（ヒエ科1年生草、畠地、道ばた、畠地に発生）、オナモミ（モク科1年生草、大豆の除草草）等の畠地や樹園地に発生する1年生及び多年生雑草を防除する作用を有する。

又本発明は水田雑草に対しても除草効果を有し例えはノビニ（タイスビニの俗名、イネ科1年生草、水田の代表的雑草）、コナギ（ミズアオイ科1年生草、水田の強密草）、タマガヤクリ（カヤツリグサ科1年生草、水田の苔草）、マツバイ（カヤツリグサ科多年生草、湿地、水路、水田に発生、水田の代表的多年生苔草）、クリカワ（オモダカ科、水田、湿地、溝に発生する多年生寄草）、ホタルイ（カヤツリグサ科多年生草、水田、湿地、溝に発生）等の水田の一年生及び多年生雑草等の雜草に対しても除草効果を示すものである。

る場合、農業製剤上の當面に就い、使用上都合のよい形態に製剤して使用するのが一般的である。

すなわち、上記化合物又はその塩、これを適当な不活性な組合せ、要するなら捕虫剤と一緒に、適當な割合に配合して油剤、分散剤、懸濁液、含浸、或著若しくは付着させ適宜の剤型、例えは懸濁液、乳剤、溶液、水和剤、粉剤、粒剤、殺菌剤等に製剤するとよい。

本発明で使用することのできる不活性組合せとしては固体、液体のいずれであってもよく、固体の粗体となたりる材料としては、例えはダイメ粉、穀物粉、木粉、樹皮粉、飼料、タバコ葉粉、アルブミン粉、木チオ、複雑系粉未、植物エキス抽出後の殺菌粉の植物性粉末；紙、ダンボール瓶、ふるぎれ等の堅密袋品、粉砕合致樹脂等の合成高分子；粘土類（例えはカオリイン、ペントナイト、粘性白土）、タルク類（例えはタルク、セロフィライト）、シリカ類（例えは硅藻土、珪砂、雲母、ホワイトカーボン（食水強

上記一般式(I)で表わされるシクロヘキセン誘導体は特に細作畠における出芽前及び生育期の雑草に対してすぐれた除草作用を示すことから、例えは大豆、蕎麦、大麦、トウモロコシ等細作作物の播種（種付け）前土壤処理、播種（種付け）後土壤処理、作物生育前土壤処理、作物の播種（種付け）前苗床処理、作物生育初期土壤処理用除草剤として有用であり、更に一般雑草の除草剤として有用で例えば刈取跡、休耕田畠、陸畔、疊堤、水路、牧草造成地、墓地、公園、道路、運動場、植物周辺の空地、防風林、鐵道、森林等の一般雑草の駆除のために使用することもできる。この場合、雑草の発生始期までに處理するのが、經濟的に最も最も効果的であるが、必ずしもそれにとどまらない。

本発明化合物又はその塩は特に大豆又は小麦に選択性を示し、大豆又は小麦の播種前土壤処理、播種後土壤処理に適しているが好ましくは播種前に適するが良い。

ところで本発明化合物を除草剤として使用す

松脂系、吉木松脂ともいわれる高分子散結剤で、製品により硅藻カルシウムを主成分として含むものもある）、活性炭、イエウ粉末、蛭石、焼成粘土、レンガ粉等物、フライアッシュ、砂、炭酸カルシウム、珪藻カルシウム等の海綿状活性粉末；硫酸、磷酸、硝酸、尿素、塩素等の化学肥料、粘土等を挙げることができる。これらは單独で若しくは2種以上の混合物の形で使用される。液体の当体となりうる分野としては、それ自体溶解能を有するもののほか、溶解能を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散させうることとなるものから選ばれ、例えば次のものがあるが、これらは単独で若しくは2種以上の混合物の形で使用される：水、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレンジオキソール）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチカルケトン、メチルイソブチルケトン、グリソブチルケトン、シクロヘキサン）、エーテル類（例えばエチルエーテル、ジオキサン、

セロソルブ、ジプロピルエーテル、ナトロヒドロフラン）、脂肪族炭化水素類（例えばカソリン、軽油）、芳香族炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シルベントナフサ、アルキルナフタレン）、ハロゲン化炭化水素類（例えばクロロエタン、塩素化ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素）、エステル類（例えば酢酸ニチル、ウブチルアセート、ジイソブロピルフルオレート、クオクチルアセート）、過アミド類（例えばメチルカルムアミド、ジエチルカルムアミド、ジメチルアセトアミド）、ニトリル類（例えばアセトニトリル）、ジメチルスルホキシド等。

補助剤としては次のものを挙げることができる。これらの補助剤は目的に応じて使用される。ある場合には2種以上の補助剤を併用する。またある場合には、全く補助剤を使用しないこともある。有効成分化合物の乳化、分散、可溶化または及び選認の目的のために界面活性剤が使用される。例えば次のものが挙げられる：ボリ

オキシエチシングアルキルアリールエーテル、ボリオキシエサレンアルキルエーテル、ボリオキシエテレン高級脂肪酸エステル、ボリオキシエテレン樹脂酸エステル、ボリオキシエテレンソルビタンセノテオレート、ボリオキシエテレンソルビタンセノオレエート、アルキルアリールスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸縮合物、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エバテル等、有効成分化合物の分散安定化、粒度または及び融合の目的のために例えば次のものを使用することもよい：カゼイン、ゼラチン、デンプン、アルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ボリビニルアルコール、松脂油、蠟油、ペントナイト、リグニンスルホン酸塩等。

固体製品の流动性改善の目的のために次のものを使用することもよい：ワックス類、ステアリン酸塩、焼成アルキルエステル等。

摩擦性製品の滑り性剤として次のものを使用することもよい：ナフタレンスルホン酸縮合物、

組合縮合塩等。

乳化剤例えはシリコーン油等を添加することも可能である。

有効成分の配合は必要に応じて加減し得る。粉剤成形は粒剤とする場合は通常0.5~20%（質量）、また乳剤成形は水和剤とする場合は、0.1~50%（質量）が適量である。

本発明除草剤は、各種雑草を殺殺し若しくは生育を抑制するため、そのまま、または水等で適宜に希釈し若しくは懸濁させた形で殺草若しくは生育抑制に有効な量を、当該雑草または当該雑草の発生若しくは生育が好ましくない場所において選認または土壤に適用して使用する。

本発明除草剤の使用量は種々の因子、例えは目的、対象雑草、雑草または作物の発生／生育状況、雑草の発生傾向、天候、環境条件、荷型、適用方法、施用場所、施用時期等によって実験する。

本発明の除草剤を例えば大豆又は小麦等の造

的の除草剤として使用する場合には、本発明化合物又はその塩を1ヘクタール当たり405g～5gの範囲で処理すれば良い、好ましくは21～2kgの範囲から選択して処理すれば良い。

本発明除草剤を他の除草剤と混用する場合には、多くの場合、單用の場合よりも低濃度で有効となることを考慮すれば本発明化合物の投薬量は更に少ない濃度範囲から選択することも可能である。

本発明除草剤は、とりわけ畑作物の始草の出芽前から生育期の処理剤として価値が高いが、更に防除対象草種、防除適期の拡大のため或いは施設の被覆をはかるために他の除草剤と混合栽培することも可能で、本発明の範囲に属する。

本発明の除草剤と混合して使用できる除草剤としては例えば、

カーバメート系除草剤

メチル3,4-ジクロロフェニルカーバメート
(一般名スウェップ、 Sweep)

インプロビル3-クロロフェニルカーバメー-

ト(一般名クロルプロファム、 Chlorgropham)
3-(3-クロロベンジル)ジエチルチオカーバメート(一般名ベンナオカープ、 Benthiocarb)

3-エチルN,N-ヘキサメチレンチオカーバメート(一般名セリネート、 Molinate)

(3-メトキシカルボニル)アミノフェニル-3-メチルフェニルカーバメート(一般名フェンメジファム、 Phenmedipham)

エチル3-フェニルカーバメイルオキシフェニルカーバメート(一般名デスマグファム、 Desmedipham)

クレア系除草剤

3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(一般名ジクロン、 Diuron)

1,1-ジメチル-3-(α,α,α-トリアルゴロ-m-トリル)クレア(一般名フルオメクロン、 Fluometuron)

3-(4-(4-クロロフェノキシ)フェニル)-1,1-ジメチルウレア(一般名クロロクロン、 Chloroxuron)

ド(一般名プロパクロール、 Propachlor)

3,4-ジクロロプロピオニルアーテド(一般名プロペニル、 Propasli)

ジエトロフェニル系除草剤

4,6-ジエトロ-3-クレゾール(一般名DNOC)

2-ブチル-4,6-ジエトロフェノール
(一般名ジノタブ、 Dinotarb)

2-ブチル-4,4-ジエトロフェノール
(一般名ジノセブ、 Dinoceb)

N,N-ジエチル-2,6-ジエトロ-4-トリフルオロメチル-4-エニトロフェニルアミン(一般名ジエトラミン、 Dinitramine)

α,α,α-トリフルオロ-2,6-ジエトロ-N,N-ジプロピル-ρ-トルイシン(一般名トリフルラシン、 Trifluralin)

4-メチルスルホニル-2,6-ジエトロ-N,N-ジプロピルアミン(一般名ニトラシン、 Nitrasin)

N-(1-エチルプロピル)-2,6-ジエトロ

3-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名リニコロン、 Linuron)

3-(4-メロラフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名モノリニコロン、 Monuron)

3-(4-ブロモ-3-クロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名クロルブロムロン、 Chlorbromuron)

アニライド系除草剤

2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセトアミド(一般名アラクロール、 Alachlor)

N-ブチオジメチル-2-クロロ-2',6'-ジニチルアセトアミド(一般名ブタクロール、 Butachlor)

2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(2-ブロボキシエチル)アセトアミド(一般名ブチラクロール、 Pretilachlor)

2-クロロ-N-インプロビルウセトアミド

-3,4-キシリジン(一般名ベンディメタリン、
Pendimethalin)

フェノキシカルボン酸系除草剤

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(一般名2,4-D)
2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(一般名
2,4,5-T)

4-クロロ-0-トリルオキシ酢酸(一般名
MCPA)

4-(4-クロロ-0-トリルオキシ)酢酸
(一般名MCPB)

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(一般名2,4-
DB)

2-(4-クロロ-0-トリルオキシ)プロピ
オニ酸(一般名メオプロップ、Mecoprop)

2-(2,4-ジクロロフェノキシ)プロピオニ
酸(一般名ジクロプロップ、Dichlorprop)

(RS)-2-(4-(2,4-ジクロロフェノキシ)
フェノキシ)プロピオニ酸(一般名ジクロホ
ップ)、Diclofop)及びそのエステル類

2,4,6-トリクロロフェニル-4-エトロフ
ニルエーテル(一般名クロルニトロフェン、
Chloronitrofen)

5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-3-メ
トキシ-4-エトロフェニルエーテル(一般名
クロメトキシエル、Chlomethoxyethyl)

メチル5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-
2-ニトロベンゾエート(一般名ビフェノック
ス、Bifenox)

4-ニトロフェニルα,α,α-トリフルオロー
-エトロ-9-トリルエーテル(一般名フル
オロジフエン、Fluorodifen)

2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニ
ル-エトキシ-4-ニトロフェニルエーテル
(一般名オキシフルオルフェン、Oxyfluorfen)

5-(2-クロロ-α,α,α-トリフルオロ-
-トリルオキシ)-2-ニトロ安息香酸(一般
名アシフルオルフェン、Acifluorfen)

複数環系除草剤

3,6-ジクロロピリジン-2-カルボン酸

カルボン酸系除草剤

2,2-ジクロロブロピオニ酸(一般名ダラボ
ン)、Dalapon

トリクロロ酢酸(一般名TCA)

2,4,6-トリクロロ安息香酸(一般名
2,4,6-TBA)

3,6-ジクロロ-0-アニシッドアシッド
(一般名ジカンバ、Dicamba)

5-アミノ-2,5-ジクロロ安息香酸(一般
名クロルアムベン、Chloramben)

ベンゾニトリル系除草剤

2,6-ジクロロベンゾニトリル(一般名ジタ
ロベニル、Dichlobenil)

5,6-ジプロモ-4-ヒドロキシベンゾニト
リル(一般名プロモキシエル、Bromoxyntil)

4-ヒドロキシ-5,5-ジヨードベンゾニト
リル(一般名イオキシニル、Ioxynil)

ジフェニルエーテル系除草剤

2,4-ジクロロフェニルイードフェニル
エーテル(一般名エトロフェン、Nitrofen)

(一般名クロピラリド、Clopyralid)

4-アミノ-3,5,6-トリクロロピリジン-
2-カルボン酸(一般名ピクロラム、Picloram)

(RS)-2-(4-(5-トリフルオロメチル-2
-ピリジルオキシ)フェノキシ)プロピオニ酸
(一般名フルアジホップ、Fluazifop)及びそ
のエステル類

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-
ジメチルピラゾール-5-イル-2-トルエン
スルホネート(一般名ピラゾレート、Pyrazolate)

1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾ
イル)-5-フェナシルオキシピラゾール(一
般名ピラゾキシフエン、Pyrazosyfen)

4-(2,4-ジクロロ-3-メチルベンゾイ
ル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イル-
2-トルエンスルホネート(コード番号SY-
71)

5-アミノ-4-クロロ-2-フルオルビリ
ゲン-3(2H)-オーン(一般名クロリゾン、
Chloridazon)

5-シクロヘキサジル-1,5,6,7-テトラハイドロシクロベンタピリミジン-2,4(3H)-オーン(一般名レナシル、Lencasil)
 5-ブロモ-3-エーブタル-6-メチルウラシル(一般名ブロマシル、Bromacil)
 3-1-ブカル-5-クロロ-6-メチルウラシル(一般名ターベシル、Terbaell)
 4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,2,4-トリアゾン(一般名メタミトロン、Metamitron)
 4-アミノ-6-エーブタル-3-メチルチオ-1,2,4-トリアゾン-5(4H)-オーン(一般名メトリブゾン、Metribuzin)
 3-イソブロビル-(1H)-2,1,3-ベンゾタグアゾン-4(3H)-オーン-2,2-ジオキシド(一般名ベントゾン、Bentazon)
 2-クロロ-4,6-ビス(ニチルアミノ)-1,3,5-トリアゾン(一般名シマジン、Simazine)
 2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソブロビルアミノ-1,3,5-トリアゾン(一般名ア

トゾン、Atrazine)

2,6-ビス[イソブロビルアミノ]-4-メチルチオ-1,3,5-トリアゾン(一般名プロメトリシン、Prometryne)

1-[2-クロロフェニルスルホエール]-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアゾン-2-イル)ウレア(一般名クロルスルフロノン、Chlorsulfuron)

2{[(4,5-ジメトキシピリミジン-2-イル)アミノカルボニル]アミノスルホニルメチル}安息香酸メチルニステル(コード名DPX-B4)

その他の殺草剤

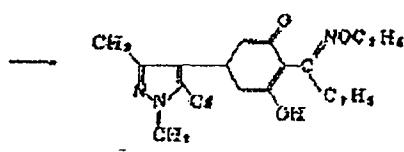
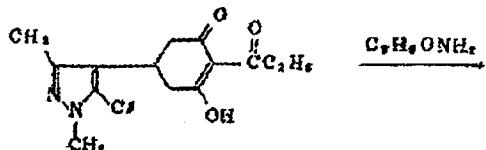
N,N-ジメチルジフェニルアセトアミド(一般名ジフェナミド、Diphenamid)

N-1-ナフトルフタラミン酸(一般名ナフトラム、Naptalam)

等の除草剤を挙げることができる。

以下に本発明の代表的な実施例、比較例、処方例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイノブロビル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキサゼン-1-オーンの製造(化合物No.32)

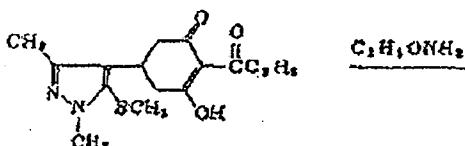


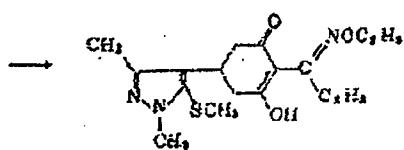
5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-アプロビオニル-2-シクロヘキセン-1-オーン 2973
 (ナロミラセル)をニタノール10mLに溶解し、

エトキシアミン0.732g(1.2ミリモル)を含むエタノール溶液20mLを加え室温で8時間攪拌下反応を行った。反応終了後濾液を減圧留去し、飽和食塩水50mLを加え、希塩酸でpHを5に調整し、目的物を酢酸エチル(7.0g×3)で抽出し、抽出液を乾燥炭酸繊維、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を結晶として0.2gを得た。

m.p. 72.8°C 收率9.2%

実施例2 5-(1,3-ジメチル-4-メチルチオピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイノブロビル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オーンの製造(化合物No.37)



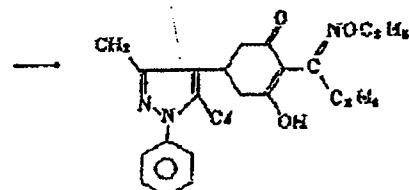
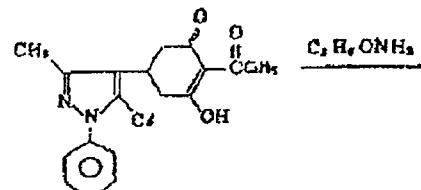


S-(1,3-ジメチル-3-メチルチオビラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-アプロピカル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.616g (2ミリモル) をエタノール20mlに溶解し、エトキシアミン0.621g (2ミリモル) を含むエタノール溶液5mlを加え室温で6時間搅拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧濃縮し、粗和食塩水20mlを加え、酢酸エカル (50ml×3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔酢酸エカル:ヘキサン〕で分離精製し目的物を油状物として0.589gを得た。

η_D^{134} 1.5621 収率 64%

実施例3 S-(5-クロロ-3-メチル-1-フェニルビラゾール-4-イル)-2-(1-

エトキシアミノブロビル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物No.47)

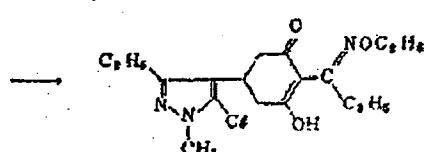
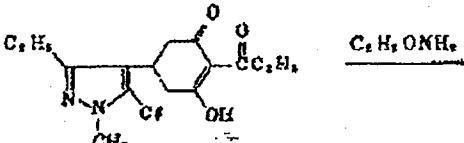


S-(5-クロロ-3-メチル-1-アプロピカルビラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-アプロピカル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.717g (2ミリモル) をエタノール40mlに溶解し、エトキシアミン0.717g (2ミリモル) を含むエタノール溶液10mlを加え室温で12時間搅拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧濃縮し、粗和食塩水40mlを加え、ジエチルエーテル (70ml×3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔酢酸エカル:ヘキサン〕で分離精製し目的物を油状物として1.50gを得た。

モル) を含むエタノール溶液10mlを加え室温で8時間搅拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー〔酢酸エカル:ヘキサン〕で分離精製し目的物を油状物として0.532gを得た。

η_D^{137} 1.5753 収率 72%

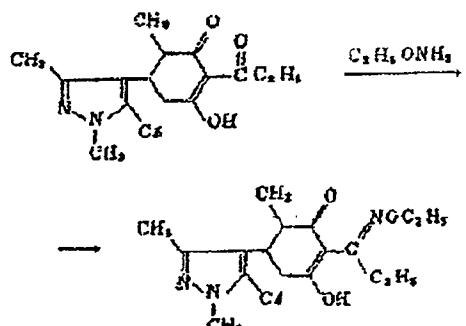
実施例4 S-(5-クロロ-3-エチル-1-メチルビラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシアミノブロビル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物No.55)



S-(5-クロロ-3-エチル-1-メチルビラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-アプロピカル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.539 (6ミリモル) をエタノール50mlに溶解し、エトキシアミン0.539 (6.6ミリモル) を含むエタノール溶液10mlを加え室温で12時間搅拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧濃縮し、粗和食塩水40mlを加え、ジエチルエーテル (70ml×3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔酢酸エカル:ヘキサン〕で分離精製し目的物を油状物として1.50gを得た。

η_D^{137} 1.5450 収率 85%

実施例5 S-(5-クロロ-1,3-ジメチルビラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシアミノブロビル)-3-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物No.57)

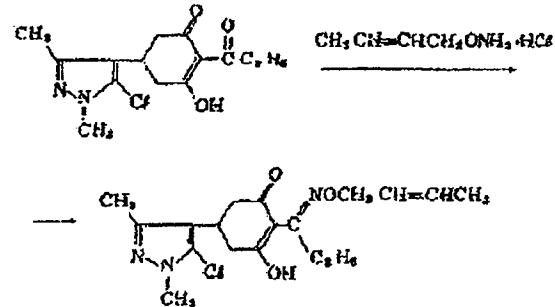


5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.622g (2.2ミセル) をエタノール 20 mL に溶解し、エトキシアミン HCl (2.2ミセル) を含むエタノール溶液 5 mL を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶媒を減圧除去し、熱和庚烷水 30 mL を加え、酢酸エチル (2.0 g × 5) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥炭酸鉄粉し、シリカガルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル: ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.539g を得た。

グラフィー (酢酸エチル: ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.539g を得た。

$n_{D}^{20} = 1.5248$ 収率 75%

実施例 4 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-クロナルオキシイミノアロビル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物 A-67)

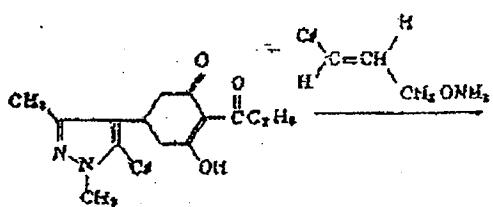


5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-ブロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.890g

(5ミリセル) をエタノール 3.0 mL に溶解し、
メチルオキシアミン塩酸塩 0.455g (5.5
ミセル) を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行う。
反応終了後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカ
ガルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:
ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として
0.712g を得た。

$n_{D}^{21} = 1.5568$ 収率 65%

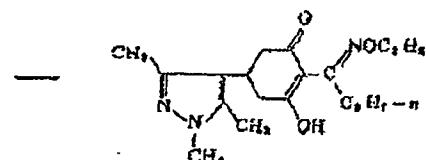
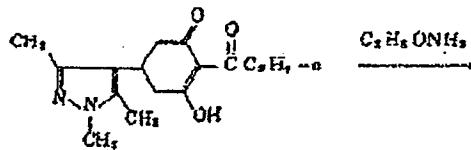
実施例 5 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-(3-クロロ-2-ブロペニルオキシイミノ)アロビル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物 A-53)



5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-ブロビオニル-2-シクロヘキセン-1-オン 2.93g (1.0ミセル) をニタノール 5.0 mL に溶解し、5-(5-クロロ-2-ブロペニルオキシアミン) 1.21g (1.2ミセル) を含むエタノール溶液 2.0 mL を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行う。
反応終了後、溶媒を減圧除去し、熱和庚烷水 30 mL を加え、希塩酸で pH を 5 に調整した酢酸エチル (2.0 g × 5) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥炭酸鉄粉し、シリカガルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル: ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.516g を得た。

$n_{D}^{21} = 1.5568$ 収率 21%

実施例8 2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-5-(1,3,5-トリメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノの製造(化合物A 110)



2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(1,3,5-トリメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノ MSF (2ミリモル) をエタノール 1.0 mL に溶解し、エトキシアミン 0.147 g (2.2ミリモル) を含むエタノール層 5 mL を加え室温で 6 時間攪拌下反応を行う。

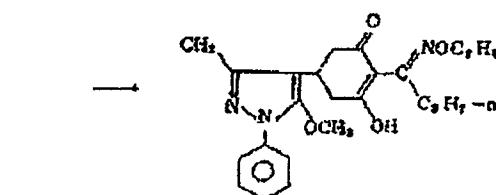
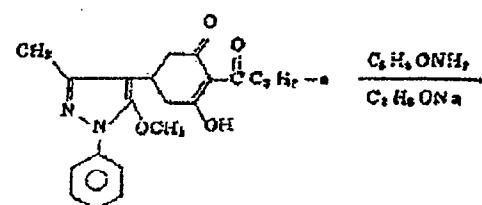
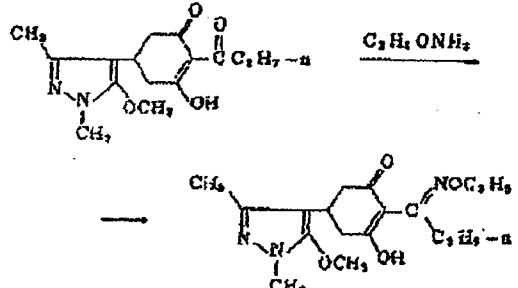
2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノ 4.5 g (5ミリモル) をエタノール 2.0 mL に溶解し、エトキシアミン 0.868 g (5.0ミリモル) を含むエタノール層 2.5 mL を加え室温で 1.0 時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧下除し、飽和食塩水 5.0 mL を加え、酢酸酸で pH を 5 に調整した後酢酸エチル (5.0 mL × 3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸ニトリル:ヘキサン) で分離精製し目的物を結晶として 1.40 g を得た。
m.p. 63.7 °C 收率 65%

実施例10 2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノの製造。(化合物A 121)

反応終了後、溶液を減圧下除し、飽和食塩水 10 mL を加え、酢酸エチル (2.0 mL × 3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.55 g を得た。

m.p. 153.88 收率 85%

実施例9 2-(1-エトキシイミノブチル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノの製造(化合物A 111)

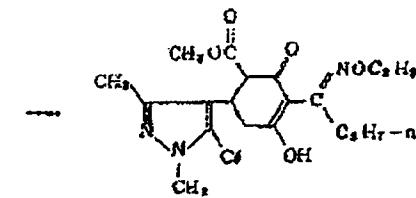
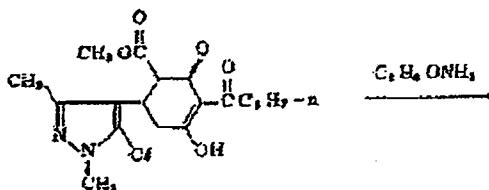


2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オノ 0.754 g (2ミリモル) をエタノール 2.0 mL に溶解し、エトキシアミン塩酸塩 0.229 g (2.2ミリモル) とナトリウムアセテート 0.159 g (2.2ミリモル) を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行

う。反応終了後、溶媒を減圧留去し、饱和食塩水50mlを加え室温で5日をもとに調整した後、酢酸エチル(50ml×3)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として457.5gを得た。

π^{220} 154.77 収率71%

実験例11 6-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-(1-エトキシイミノブチル)-4-ヒドロキシ-2-オキソ-3-ヒドロヘキセンカルボン酸メチルニステルの製造(化合物No.128)



3-ブチリル-6-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-4-ヒドロキシ-2-オキソ-3-ヒドロヘキセンカルボン酸メチルエステル(No.129)(2ミリモル)をニタノール20mlに溶解し、エトキシアミン0.621g(2ミリモル)を含むニタノール溶液5mlを加え室温で4時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶媒を減圧留去し、饱和食塩水20mlを加え、酢酸エチル(50ml×3)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として0.725gを得た。

π^{220} 192.40 収率88%

試験供試：苗芽前の細胞雜草に対する効果

10cm×20cm×深さ5cmのポリエチレン製パットに土壤をつめ、細胞雜草であるエンパク、ノビニを、又作物としてコスギ、ダイズを播種播土した。

これに有効成分(第1試記載の化合物)を所定濃度の散布液として処理した。始播14日後に無処理と比較してそれぞれ除草効果を調査し、次の表で判定を行なった。

除草活性の判定基準

5…75%以上100%除草	
4…55%以上75%未満除草	
3…75%以上65%未満除草	
2…30%以上70%未満除草	
1…30%以上50%未満除草	
0…30%未満除草	

結果を算ると表に示す。

第3表

化合物 番 号	用 量 (g/ヘクタール)	作物種		雜草種	
		コスギ	ダイズ	エンパク	ノビニ
3	800	3	0	3	5
4	800	5	0	4	5
9	800	1	0	5	5
15	800	5	0	5	5
16	800	5	0	4	5
24	800	4	0	6	5
26	800	5	0	2	5
32	800	5	0	5	5
53	800	5	0	5	5
54	800	0	0	0	5
65	800	5	0	4	5
36	800	1	0	1	5
57	800	5	0	5	5
49	800	1	0	2	5
42	800	0	0	0	5
46	800	2	0	2	3

47	800	5	0	5	5
48	800	1	0	2	5
53	800	1	0	0	5
54	800	5	0	5	5
55	800	0	0	1	5
57	800	2	0	0	5
58	800	0	0	0	5
61	800	0	0	1	5
64	800	5	0	5	5
65	800	5	0	5	5
66	800	0	0	0	5
67	800	5	0	5	5
68	800	2	0	5	5
71	800	0	0	0	5
74	800	3	0	5	5
75	800	1	0	5	5
80	800	4	0	4	5
85	800	1	0	0	5
89	800	0	0	1	5

87	800	2	0	5	5
88	800	1	0	5	5
92	800	5	0	4	5
93	800	1	0	5	5
94	800	5	0	5	5
95	800	1	0	1	5
96	800	1	0	0	5
98	800	1	0	4	5
104	800	2	0	1	5
106	800	0	0	0	5
108	800	5	0	0	5
111	800	1	0	4	5
112	800	2	0	0	5
116	800	0	0	0	5
117	800	0	0	0	5
120	800	1	0	1	5
121	800	1	0	0	5
125	800	0	0	0	5
126	800	1	0	0	5

試験例 2：出芽種の即時雑草に対する効果

1.0 cm × 2.0 cm × 高さ 1 cm のポリエチレン製パット 1 枚、下記に示す有害雑草およびコムギ、ダイズ種子を播種供土し、各々下記濃度に粒石まで生育させ、有効成分を所定濃度となるように、薬剤を処理した。

處理 14 日後無処理と比較して、雑草抑制及びダイズ又は小麦に対する無害の確認を検査した。

供試雑草種及びその播種並びにダイズ種類

エンバク	2 濃度
ノビニ	2 濃度
コムギ	2 濃度
ダイズ	第 1 濃度

判定の基準は試験例 1 に準じる。結果を第 4 表に示す。

151	800	1	0	1	5
157	800	2	0	1	5
158	800	1	0	0	5
154	800	0	0	1	5
155	800	0	0	1	5
158	800	4	2	2	5
159	800	3	0	4	5
160	800	5	0	5	5

第4表

化合物 反	葉量 (グラム/ル)	作物種		転写欄	
		スムザ	ダイズ	エンベク	ノビエ
3	800	3	0	3	3
4	800	4	3	5	5
9	800	4	3	5	5
13	800	5	2	5	5
15	800	4	2	5	5
24	800	5	0	4	4
26	800	3	0	5	5
32	800	5	2	5	5
55	800	5	0	5	5
54	800	5	0	5	5
55	800	5	0	5	5
56	800	5	0	5	5
57	800	5	0	5	5
41	800	5	0	4	6
42	800	1	3	2	2
46	800	2	3	3	5

47	800	5	0	5	5
48	800	4	0	5	5
53	800	4	1	5	5
54	800	3	0	4	5
65	800	8	1	3	3
57	800	5	0	3	5
58	800	2	0	4	5
41	800	1	0	3	4
44	800	5	4	5	5
45	800	5	0	5	5
44	800	2	0	5	5
67	800	5	0	5	5
68	800	5	0	4	2
71	800	1	5	4	2
74	800	5	6	5	5
75	800	2	0	5	5
80	800	2	0	5	5
83	800	2	0	5	4
85	800	1	0	2	4

67	800	5	2	4	5
68	800	5	1	5	5
92	800	5	3	5	5
93	800	5	2	5	5
94	800	5	0	5	5
75	800	5	0	5	5
96	800	5	0	5	5
98	800	5	0	5	5
104	800	5	0	4	5
106	800	5	0	3	5
108	800	5	0	5	6
114	800	5	0	5	5
132	800	5	0	5	5
116	800	1	5	5	5
117	800	1	5	3	2
120	800	2	0	5	5
121	800	2	0	5	5
125	800	5	1	5	5
128	800	0	0	4	5

131	800	2	0	5	5
137	800	5	0	5	5
158	800	5	0	5	5
154	800	5	0	5	5
156	800	6	0	5	5
158	800	5	0	5	5
159	800	5	0	5	5
160	800	5	0	5	5

組方例1

化合物A	5.0 部
グレー・ホワイトカラーポンのグレー を去とする混合物	4.5 部
ボリオキシエチレンノニルフェニル エーテル	5 部

を第一に混合後伸してなる水和剤。

組方例2

化合物B	5 部
ペントナイト・グレーの混合物	9.0 部
リグニンアルボン酸カルシウム	5 部

を第一に混合後伸し、適量の水を加えてよく攪拌してなる液剤。

組方例3

化合物C	5.0 部
キシレン	4.0 部
ボリオキシエチレンノニルフェニル エーテルとアルキルベンゼンゼンスルホ ン酸カルシウムとの混合物	1.0 部

を第一に混合してなる乳剤。